

**METHOD OF PREPARING POLYOL ALKYL ETHERS**

**Patent number:** WO9401389  
**Publication date:** 1994-01-20  
**Inventor:** BEHR ARNO; SCHMIDKE HEIKO; LOHR CHRISTOPH;  
SCHNEIDER MICHAEL  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
- international: (IPC1-7): C07C43/13; C07C43/10; C07C41/06  
- european: C07C41/06; C07C43/13; C10L1/18B  
**Application number:** WO1993EP01643 19930628  
**Priority number(s):** DE19924222183 19920706

**Also published as:**

EP0650470 (A1)  
DE4222183 (A1)

**Cited documents:**

EP0407841  
EP0419077  
EP0035075  
DE2450667  
US4675082  
more >>

**Report a data error here**

**Abstract of WO9401389**

The invention concerns a method of preparing polyol alkyl ethers by reacting, under mild conditions and in the presence of acid catalysts, polyhydroxy compounds selected from the group comprising (a) alkylene glycols, (b) glycerin, (c) oligoglycerins, (d) trimethylolpropane, (e) pentaerythrite, (f) 1,12-dodecanediol and (g) sorbitol with olefins of formula (I), in which R1 is a straight-chain or branched-chain alkyl group with 1 to 6 carbon atoms and R2 is hydrogen or also an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C07C 43/13, 43/10, 41/06</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/01389</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>20. Januar 1994 (20.01.94)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border-right: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/01643</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>28. Juni 1993 (28.06.93)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 22 183.8      6. Juli 1992 (06.07.92)      DE</p> <p>(71) Anmelder: <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder: <b>BEHR, Arno ; Marbacherstraße 7, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHMIDKE, Heiko ; Richrather Straße 98, D-4010 Hilden (DE). LOHR, Christoph ; Liboristraße 45, D-4600 Dortmund (DE). SCHNEIDER, Michael ; Hauptstraße 14, D-5620 Velbert 11 (DE).</b></p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/01643</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>28. Juni 1993 (28.06.93)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 22 183.8      6. Juli 1992 (06.07.92)      DE</p> <p>(71) Anmelder: <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder: <b>BEHR, Arno ; Marbacherstraße 7, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHMIDKE, Heiko ; Richrather Straße 98, D-4010 Hilden (DE). LOHR, Christoph ; Liboristraße 45, D-4600 Dortmund (DE). SCHNEIDER, Michael ; Hauptstraße 14, D-5620 Velbert 11 (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/01643</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>28. Juni 1993 (28.06.93)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 22 183.8      6. Juli 1992 (06.07.92)      DE</p> <p>(71) Anmelder: <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder: <b>BEHR, Arno ; Marbacherstraße 7, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHMIDKE, Heiko ; Richrather Straße 98, D-4010 Hilden (DE). LOHR, Christoph ; Liboristraße 45, D-4600 Dortmund (DE). SCHNEIDER, Michael ; Hauptstraße 14, D-5620 Velbert 11 (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>METHOD OF PREPARING POLYOL ALKYL ETHERS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLALKYLETHERN</b></p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <math display="block">\begin{array}{c} R^2 \\   \\ R^1-C=CH_2 \end{array} \quad (I)</math> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method of preparing polyol alkyl ethers by reacting, under mild conditions and in the presence of acid catalysts, polyhydroxy compounds selected from the group comprising (a) alkylene glycols, (b) glycerin, (c) oligoglycerins, (d) trimethylolpropane, (e) pentaerythrite, (f) 1,12-dodecanediol and (g) sorbitol with olefins of formula (I), in which R<sup>1</sup> is a straight-chain or branched-chain alkyl group with 1 to 6 carbon atoms and R<sup>2</sup> is hydrogen or also an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Polyolalkylether lassen sich herstellen, indem man unter milden Bedingungen Polyhydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von a) Alkylenglycolen, b) Glycerin, c) Oligoglycerinen, d) Trimethylolpropan, e) Pentaerythrit, f) 1,12-Dodecanediol und g) Sorbit gebildet wird, in Gegenwart von sauren Katalysatoren mit Olefinen der Formel (I) umsetzt, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder ebenfalls einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.</p>				

**BEST AVAILABLE COPY**

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

BEST AVAILABLE COPY

## Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern durch sauer katalysierte Umsetzung von Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisen, mit kurzkettigen Olefinen.

### Stand der Technik

Polyolalkylether, wie beispielsweise Glycerin- oder Trimethylolpropanether, stellen wichtige Rohstoffe für die Herstellung von Netzmitteln [US 2 932 670], Emulgatoren [DE 11 00 035 A1] oder Kalkseifendispergatoren [US 3 350 460] dar.

Während die Herstellung langkettiger Produkte üblicherweise über den Weg der WILLIAMSON'schen Ethersynthese erfolgt, sind Verfahren zur Herstellung kurzkettiger Species mit erheblichen Schwierigkeiten belastet:

Klassische Methoden zur Herstellung von Dialkylethern gehen von Alkoholen aus, die in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure unter drastischen Bedingungen umgesetzt werden. Die selektive Herstellung von gemischten Dialkylethern ist auf

diese Weise nicht möglich; zudem werden durch Eliminierung leicht Olefine als unerwünschte Nebenprodukte gebildet [Organikum, VEB, Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin, 1977, S.244f].

Von Takana et al. ist aus Tetrahedr. Lett., 29, 1823 (1988) ein Verfahren zur Herstellung von Glycerin-tert.Butylether bekannt, bei dem man Glycerinacetal mit dem selbstentzündlichen Trimethylaluminium umgesetzt. Dishong et al. beschreiben in J.Am.Chem.Soc. 105, 586 (1983) eine zweistufige Synthese ausgehend von tert.Butanol und dem hoch giftigem Epichlorhydrin. Montanari und Tundo berichten schließlich in J.Org.Chem. 47, 1298 (1982) über die Herstellung von Glycerin-tert.Butylether durch Umsetzung des nur sehr schwer zugänglichen tert.Butylglycidylethers mit Ameisensäure.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

#### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern, bei dem man Polyhydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von

- a) Alkylenglycolen,
- b) Glycerin,
- c) Oligoglycerinen,
- d) Trimethylolpropan,
- e) Pentaerythrit,
- f) 1,12-Dodecandiol und
- g) Sorbit

gebildet wird, in Gegenwart von sauren Katalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 120°C und Drücken von 5 bis 25 bar mit Olefinen der Formel (I) umgesetzt,



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für Wasserstoff oder ebenfalls einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Polyhydroxyverbindungen mit kurzkettigen alpha-Olefinen in Gegenwart schwach saurer Katalysatoren unter milden Reaktionsbedingungen und in hohen Ausbeuten verethern lassen.

Unter Alkylenglycolen sind in diesem Zusammenhang Ethylenglycol, Propylenglycol und deren höhere Homologen mit einem durchschnittlichen Kondensationsgrad von 2 bis 12 zu verstehen.

Oligoglycerine, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens als Polyhydroxyverbindungen in Betracht kommen, stellen Eigenkondensationsprodukte des Glycerins dar und können ebenfalls einen durchschnittlichen Kondensationsgrad von 2 bis 5 aufweisen.

Typische Beispiele für kurzkettige Olefine, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind Propen sowie die isomeren Butene, Pentene, Hexene, Heptene, Octene und insbesondere Isobuten.

Das molare Einsatzverhältnis von Polyhydroxyverbindung und Olefin kann dabei 1 : 1 bis 1 : 10 betragen. Als optimal hat es sich erwiesen, die Reaktionspartner in einem solchen Verhältnis einzusetzen, daß auf jeweils ein Mol Hydroxylgruppen in der Polyhydroxyverbindung 1,1 bis 2 Mol Olefin entfällt.

Die sauren Katalysatoren können im Reaktionsgemisch löslich oder unlöslich sein. Typische Beispiele für homogene, lösliche Katalysatoren sind p-Toluolsulfonsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfotriacetin und Dodecylbenzolsulfonsäure.

Typische Beispiele für unlösliche Katalysatoren sind saure Ionenaustauscher wie etwa Amberlyst(R) 15 oder Dowex(R) 50Wx2. Des weiteren kommen als heterogene Katalysatoren Zeolithe in Betracht, die natürlicher oder synthetischer Herkunft sein können. Typische Beispiele sind die natürlich vorkommenden Mineralien Clinoptilolith, Erionit oder Chabazit. Bevorzugt sind jedoch synthetische Zeolithe, beispielsweise

- 5 -

Zeolith X  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] * 264 \text{ H}_2\text{O}$   
Zeolith Y  $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] * 250 \text{ H}_2\text{O}$   
Zeolith L  $\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] * 22 \text{ H}_2\text{O}$   
Mordenit  $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] * 24 \text{ H}_2\text{O}$

und insbesondere

Zeolith A  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] * 27 \text{ H}_2\text{O}$ .

Die Einsatzmenge der sauren Katalysatoren kann dabei 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% - bezogen auf Polyhydroxyverbindung - betragen.

Die Umsetzung kann unter milden Reaktionsbedingungen, d. h. bei Temperaturen von 50 bis 120, vorzugsweise 70 bis 90°C und Drücken von 5 bis 25, vorzugsweise 10 bis 15 bar innerhalb von 10 bis 25 h durchgeführt werden. Falls gewünscht, kann das rohe Umsetzungsprodukt anschließend destillativ gereinigt werden, wobei der Einsatz von Kurzweg-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern bevorzugt ist.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyolalkylether können als Lösungsmittel bzw. Lösungsmittler, beispielsweise in Reinigungsmitteln, Farben und Lacken sowie als Treibstoffadditive zur Verbesserung der Klopfestigkeit von Ottomotorenbenzin eingesetzt werden.



Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleBeispiel 1:

In einem 1-l-Autoklaven wurden 98 g (1 mol) Glycerin und 760 mg (2 mmol) p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und bei einer Temperatur von 90°C und einem Druck von 10 bar mit 268 g (4,8 mol) Isobuten umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde der Reaktor abgekühlt und entspannt. Es wurden 216 g Glycerin-tert. Butylether erhalten, in dem noch geringe Mengen gelöstes Isobuten enthalten waren.

Das Rohprodukt wurde in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Bei einer Manteltemperatur von 200°C und einem verminderten Druck von 0.001 mbar wurden 164,8 g eines klaren Destillats und 44,5 g gelbgefärbten Sumpfproduktes erhalten. Die Zusammensetzung der Fraktionen ist Tab.1 zu entnehmen.

Tab.1: Zusammensetzung der Fraktionen

Komponente	<u>Destillat</u> Gew.-%	<u>Sumpf</u> Gew.-%
Triether	16	0
Diether	67	55
Monoether	15	31
Glycerin	2	4

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 1 g saurem Ionenaustauscher (Amberlyst(R), Fa.Fluka) wiederholt, der nach Abschluß der Reaktion abfiltriert wurde. Die Zusammensetzung des Glycerin-tert.Butylethers nach der Destillation ist in Tab.2 zusammengefaßt:

Tab.2: Zusammensetzung der Fraktionen

Komponente	<u>Destillat</u> Gew.-%	<u>Sumpf</u> Gew.-%
Triether	17	0
Diether	69	54
Monoether	12	30
Glycerin	2	16

Beispiel 3:

Beispiel 1 wurden unter Einsatz von 120 g (1 mol) Trimethylolpropan und 1 g Sulfobernsteinsäure wiederholt. Die Zusammensetzung des Trimethylolpropan-tert. Butylethers nach der Destillation ist in Tab.3 zusammengefaßt:

Tab.3: Zusammensetzung der Fraktionen

Komponente	<u>Destillat</u>	<u>Sumpf</u>
	Gew.-%	Gew.-%
Triether	10	1
Diether	73	62
Monoether	15	26
TMP	2	11

Beispiel 4:

Beispiel 1 wurden unter Einsatz von 136 g (1 mol) Pentaerythrit, 336 g (6 mol) Isobuten und 1,5 g Dodecylbenzolsulfonsäure wiederholt. Die Zusammensetzung des Pentaerythrit-tert.-Butylethers nach der Destillation ist in Tab.4 zusammengefaßt:

Tab.4: Zusammensetzung der Fraktionen

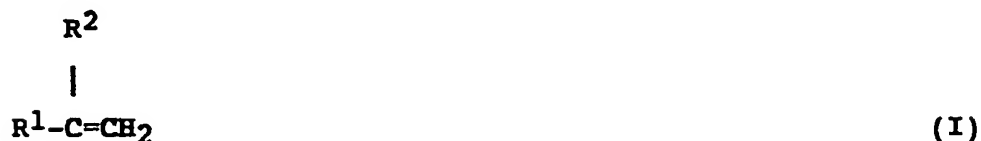
Komponente	<u>Destillat</u>	<u>Sumpf</u>
	Gew.-%	Gew.-%
Tetraether	4	0
Triether	10	5
Diether	58	54
Monoether	23	25
Pentaerythrit	5	16

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern, bei dem man Polyhydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von

- a) Alkylenglycolen,
- b) Glycerin,
- c) Oligoglycerinen,
- d) Trimethylolpropan,
- e) Pentaerythrit,
- f) 1,12-Dodecandiol und
- g) Sorbit

gebildet wird, in Gegenwart von sauren Katalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 120°C und Drücken von 5 bis 25 bar mit Olefinen der Formel (I) umgesetzt,



in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder ebenfalls für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Isobuten einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Reaktionsgemisch lösliche saure Katalysatoren ausgewählt aus der Gruppe, die von p-Toluolsulfonsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfotriacetin und Dodecylbenzolsulfonsäure gebildet wird, einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Reaktionsgemisch unlösliche saure Ionenaustauscher oder Zeolithe als Katalysatoren einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyhydroxyverbindungen und die Olefine im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf Polyhydroxyverbindung - einsetzt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 93/01643

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C43/13 C07C43/10 C07C41/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 9, 30 August 1982, Columbus, Ohio, US; abstract no. 71939b, V. MACHO ET AL 'ETHER ALCOHOLS AND/OR ETHERS' page 593 ;column 1 ; see abstract & CS,A,190 755 see the whole document, in particular example 9 ---	1,2,4-6
X	EP,A,0 407 841 (EC ERDÖLCHEMIE) 16 January 1991 see the whole document ---	1-6
X	EP,A,0 419 077 (TEXACO CHEMICAL) 27 March 1991 see claims; examples ---	1,2,5,6
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 1993

Date of mailing of the international search report

- 3. 11. 93

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

WRIGHT, M



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/01643

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 035 075 (MARUZEN OIL) 9 September 1981 see examples 8-15, examples for comparisons 1-4; claims 8,11,17 ---	1,2,4,5
X	DE,A,24 50 667 (NIPPON OIL) 30 April 1975 see the whole document ---	1,2,4,5
X	US,A,4 675 082 (V. P. GUPTA) 23 June 1987 see column 2, line 55 - column 3, line 54 ---	1,2,4-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 9, 27 February 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 74824h, O. MATSUMOTO ET AL 'MANUFACTURE OF ETHYLENE GLYCOL MONO-TERT-BUTYL ETHER' page 585 ;column 2 ; see abstract & JP,A,5 553 228 (TOYO SODA MFG.) ---	1,2,4
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 18, 31 October 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 141916j, 'MANUFACTURE OF POLYETHYLENE GLYCOL DIBUTYL ETHER' page 102 ;column 2 ; see abstract & JP,A,5 849 725 (NIPPON SHOKUBAI) ---	1,2,4,5
A	EP,A,0 001 651 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 2 May 1979 see claims; examples ---	1-6
A	EP,A,0 310 194 (UNION CARBIDE) 5 April 1989 see page 8 - page 10 ---	1-6
A	US,A,4 371 716 (T. E. PAXSON ET AL) 1 February 1983 see the whole document ---	1-6
P,X	US,A,5 146 041 (J. F. KNIFTON) 8 September 1992 see the whole document -----	1,2,4-6

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/01643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CS-A-190755		NONE	
EP-A-0407841	16-01-91	DE-A- 3923292 JP-A- 3218332	24-01-91 25-09-91
EP-A-0419077	27-03-91	JP-A- 3148233	25-06-91
EP-A-0035075	09-09-81	AT-T- 6147	15-02-84
DE-A-2450667	30-04-75	JP-A- 50082004 JP-B- 57035687	03-07-75 30-07-82
US-A-4675082	23-06-87	DE-A- 3779395 EP-A, B 0265030 JP-A- 63083036	02-07-92 27-04-88 13-04-88
JP-A-5553228		NONE	
JP-A-5849725		NONE	
EP-A-0001651	02-05-79	US-A- 4139566 JP-C- 1381594 JP-A- 54063009 JP-B- 61051570	13-02-79 09-06-87 21-05-79 10-11-86
EP-A-0310194	05-04-89	JP-A- 1166566	30-06-89
US-A-4371716	01-02-83	NONE	
US-A-5146041	08-09-92	EP-A- 0530966	10-03-93

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 93/01643

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 5 C07C43/13 C07C43/10 C07C41/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 5 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 9, 30. August 1982, Columbus, Ohio, US; abstract no. 71939b, V. MACHO ET AL 'ETHER ALCOHOLS AND/OR ETHERS' Seite 593 ;Spalte 1 ; siehe Zusammenfassung & CS,A,190 755 siehe das ganze Dokument, insbesondere Beispiel 9 ---	1,2,4-6
X	EP,A,0 407 841 (EC ERDÖLCHEMIE) 16. Januar 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-6
X	EP,A,0 419 077 (TEXACO CHEMICAL) 27. März 1991 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1,2,5,6
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 3. 11. 93

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

WRIGHT, M

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 93/01643

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 035 075 (MARUZEN OIL) 9. September 1981 siehe Beispiele 8-15, Vergleichsbeispiele 1-4, Patentansprüche 8, 11, 17 ---	1,2,4,5
X	DE,A,24 50 667 (NIPPON OIL) 30. April 1975 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4,5
X	US,A,4 675 082 (V. P. GUPTA) 23. Juni 1987 siehe Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 54 ---	1,2,4-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 9, 27. Februar 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 74824h, O. MATSUMOTO ET AL 'MANUFACTURE OF ETHYLENE GLYCOL MONO-TERT-BUTYL ETHER' Seite 585 ;Spalte 2 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,5 553 228 (TOYO SODA MFG.) ---	1,2,4
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 18, 31. Oktober 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 141916j, 'MANUFACTURE OF POLYETHYLENE GLYCOL DIBUTYL ETHER' Seite 102 ;Spalte 2 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,5 849 725 (NIPPON SHOKUBAI) ---	1,2,4,5
A	EP,A,0 001 651 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 2. Mai 1979 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-6
A	EP,A,0 310 194 (UNION CARBIDE) 5. April 1989 siehe Seite 8 - Seite 10 ---	1-6
A	US,A,4 371 716 (T. E. PAXSON ET AL) 1. Februar 1983 siehe das ganze Dokument ---	1-6
P,X	US,A,5 146 041 (J. F. KNIFTON) 8. September 1992 siehe das ganze Dokument -----	1,2,4-6

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01643

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CS-A-190755		KEINE	
EP-A-0407841	16-01-91	DE-A- 3923292 JP-A- 3218332	24-01-91 25-09-91
EP-A-0419077	27-03-91	JP-A- 3148233	25-06-91
EP-A-0035075	09-09-81	AT-T- 6147	15-02-84
DE-A-2450667	30-04-75	JP-A- 50082004 JP-B- 57035687	03-07-75 30-07-82
US-A-4675082	23-06-87	DE-A- 3779395 EP-A,B 0265030 JP-A- 63083036	02-07-92 27-04-88 13-04-88
JP-A-5553228		KEINE	
JP-A-5849725		KEINE	
EP-A-0001651	02-05-79	US-A- 4139566 JP-C- 1381594 JP-A- 54063009 JP-B- 61051570	13-02-79 09-06-87 21-05-79 10-11-86
EP-A-0310194	05-04-89	JP-A- 1166566	30-06-89
US-A-4371716	01-02-83	KEINE	
US-A-5146041	08-09-92	EP-A- 0530966	10-03-93